

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Misure di trasmittanza ottica di nanoparticelle di $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$

Relatore:
Dott. Luca Pasquini

Presentata da:
Matteo Righini

Sessione II
Anno Accademico 2013/2014

Abstract

Negli ultimi tempi sta assumendo grande importanza la ricerca sulla produzione di idrogeno dall'acqua tramite celle foto-elettrolitiche. In questa tesi vengono descritte le analisi condotte su un materiale che può essere coinvolto in questa applicazione: il TiO_2 drogato con atomi di V. In particolare è stato valutato l'effetto del drogaggio sull'*energy gap* tramite misure di trasmittanza ottica effettuate in laboratorio su campioni con diverse concentrazioni di V e trattati termicamente a varie temperature. Nel primo capitolo vengono descritte le caratteristiche dei semiconduttori legate all'ottica, soffermandosi in particolare sul TiO_2 . Nel secondo capitolo sono illustrati l'apparato e il metodo sperimentale; viene inoltre fornita una descrizione dettagliata dei campioni analizzati. Nel terzo capitolo vengono esposti i risultati delle analisi dei dati.

Indice

1 Aspetti Generali.....	1
1.1 Cenni sulla teoria delle bande nei solidi	1
1.2 Assorbimento.....	3
1.2.1 Assorbimento fondamentale.....	3
1.3 Biossido di titanio.....	5
2 Apparato e metodo sperimentale.....	8
2.1 Apparato sperimentale.....	8
2.1.1 Lampada	8
2.1.2 Chopper.....	9
2.1.3 Monocromatore.....	9
2.1.4 Piroelettrico Hamamatsu P2616-06.....	10
2.1.5 Amplificatore lock-in SR830 SRS (Stanford Research Systems).....	11
2.1.6 Software di gestione.....	11
2.2 Metodo sperimentale.....	12
2.2.1 Procedimento.....	13
2.2.2 Impostazioni usate.....	14
2.3 Campioni	14
2.3.1 Realizzazione dei campioni	14
2.3.2 Descrizione dei campioni.....	15
2.3.3 Determinazione della fase di cristallizzazione del TiO_2	18
3 Analisi dati	20
3.1 Analisi degli spettri di trasmissione.....	20

3.2 Determinazione dell' <i>energy gap</i>	26
4 Conclusioni	32
 Appendice: Propagazione degli errori	34
 Bibliografia	37

Capitolo 1

Aspetti Generali

1.1 Cenni sulla teoria delle bande nei solidi

Consideriamo un sistema contenente N atomi di una stessa specie. Se gli atomi si trovano a grande distanza (rispetto alle dimensioni atomiche) l'uno dall'altro, il sistema ha un livello energetico con ordine di degenerazione N per ogni livello energetico dell'atomo isolato. Ma quando gli atomi sono vicini, come in un solido, la degenerazione viene rimossa e si crea un set di N livelli (figura 1.1). La distanza in energia tra il livello più alto e quello più basso dipende dalla distanza interatomica: più è piccola e maggiormente le autofunzioni d'onda dei singoli atomi si sovrappongono causando lo *splitting* dei livelli; mentre è praticamente indipendente da N . Considerando che un solido contiene circa 10^{22} - 10^{23} atomi per cm^3 , i livelli di ciascun set in un solido sono così vicini in energia da formare delle bande di energia praticamente continue, separate da bande di energie proibite [1].

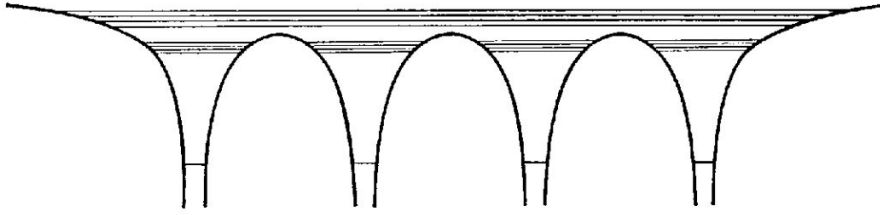


Figura 1.1 – Schema dei livelli di energia per quattro atomi in un rudimentale cristallo uni-dimensionale. Notare che i livelli di energia più bassi non splittano considerevolmente perché le autofunzioni di questi livelli non si sovrappongono significativamente[1].

Le bande originate dai livelli degli elettroni delle subshell più interne degli atomi isolati hanno tutti i propri livelli occupati. Le bande generate dagli elettroni di valenza possono essere non completamente occupate, e in questo caso il solido si comporta come un conduttore, poiché gli elettroni possono acquisire facilmente piccole quantità di energia addizionali, essendo ammessi e liberi gli stati con tale energia.

A temperature al di sopra dello zero assoluto, è possibile per qualche elettrone guadagnare termicamente abbastanza energia per superare l'*energy gap* di una banda proibita e occupare una banda di energia superiore. Chiamiamo la banda quasi piena *banda di valenza* e quella quasi vuota *banda di conduzione* (figura 1.2). I materiali in cui l'*energy gap* è piccolo (fino a 5-6 eV) vengono chiamati *semiconduttori*. Se la distanza tra la banda a più alta energia completamente occupata e quella successiva vuota è elevata il materiale è detto *isolante*.

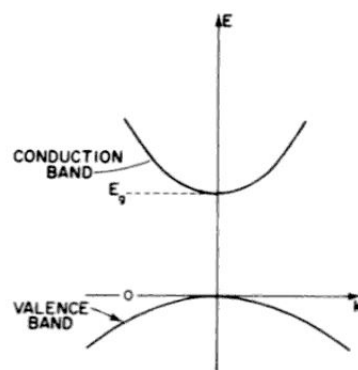


Figura 1.2 – Diagramma E-k in un sistema a due bande a gap diretto[2].

1.2 Assorbimento

La misura dello spettro di assorbimento di radiazione elettromagnetica è un metodo diretto per sondare la struttura delle bande di un semiconduttore. Nel processo di assorbimento, un fotone di energia nota eccita un elettrone da un livello energetico basso a uno più alto. Quindi inserendo un campione di un semiconduttore all'uscita di un monocromatore e studiando i cambiamenti nella radiazione trasmessa in funzione della lunghezza d'onda, si possono conoscere tutte le possibili transizioni che un elettrone può effettuare e si possono trarre informazioni sulla distribuzione degli stati. L'assorbimento, espresso in termini di un coefficiente $\alpha(h\nu)$, è definito come il tasso relativo di diminuzione dell'intensità luminosa $L(h\nu)$ lungo il suo percorso di propagazione [2]:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx}. \quad (1.1)$$

1.2.1 Assorbimento fondamentale

L'assorbimento fondamentale si riferisce alle transizioni tra bande, per esempio l'eccitazione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. L'assorbimento fondamentale, che si manifesta in una rapida crescita del coefficiente di assorbimento, può essere utilizzato per determinare l'*energy gap* dei semiconduttori. Comunque, visto che le transizioni sono soggette a regole di selezione, la stima dell'*energy gap* a partire dall'*absorption edge* non è un processo semplice poiché più processi di assorbimento possono contribuire alla formazione del picco. Dato che il momento di un fotone, h/λ , (dove λ è la lunghezza d'onda della luce, centinaia di Angstroms), è molto piccolo a confronto del momento del cristallo h/a (dove a è la costante di reticolo, pochi Angstroms), il processo di foto-assorbimento conserva il momento dell'elettrone se non intervengono altri fotoni quali le vibrazioni del reticolo. Il coefficiente di assorbimento $\alpha(h\nu)$ per una data energia del fotone $h\nu$ è proporzionale alla probabilità P_{if} per la transizione dallo stato iniziale a quello finale e alla densità di elettroni nello stato iniziale, n_i , e anche alla densità di possibili stati finali vuoti, n_f , e questo processo deve essere sommato per tutte le possibili transizioni tra stati separati da una differenza di energia pari a $h\nu$:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f. \quad (1.2)$$

L'assorbimento e l'emissione della luce in un semiconduttore dipendono fortemente dalla struttura delle bande. Questa differenza è illustrata in figura 1.3 e può essere spiegata basandosi sulla conservazione dell'energia e del momento

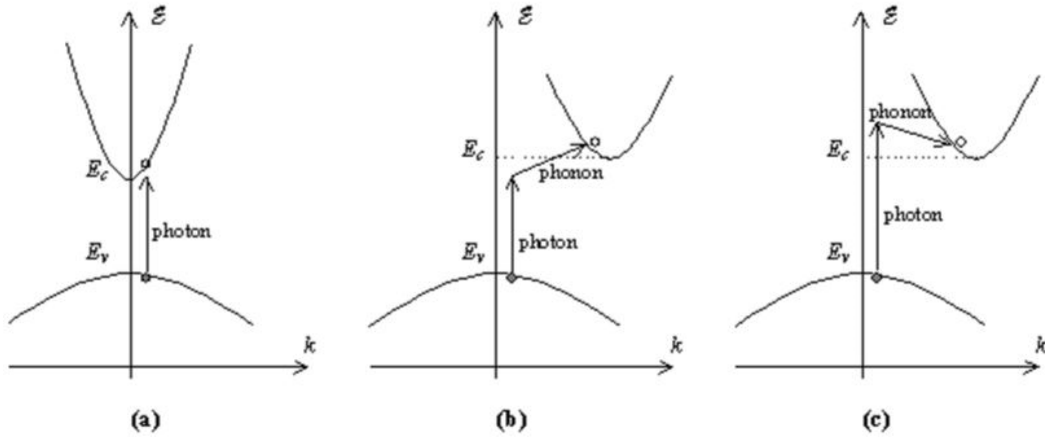


Figura 1.3 - Diagrammi E - k illustranti: a) Assorbimento di un fotone in un semiconduttore a gap diretto; b) Assorbimento di un fotone in un semiconduttore a gap indiretto affiancato dall'assorbimento di un fonone; c) Assorbimento di un fotone affiancato dall'emissione di un fonone.

necessari nell'interazione elettrone-fotone. Un semiconduttore a gap diretto, il cui minimo della banda di conduzione è allineato col massimo della banda di valenza, è mostrato in figura 1.3(a). L'assorbimento di un fotone può avvenire se è accessibile uno stato vuoto nella banda di conduzione con energia e momento uguali a un elettrone nella banda di valenza, più il contributo del fotone incidente. Se fotoni hanno un momento piccolo, gli elettroni compiono transizione verticali nel diagramma E - k. Per materiali a gap diretto il coefficiente di assorbimento è:

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}; \quad A^* \sim \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{\frac{3}{2}}}{n \hbar^2 m_e^*}, \quad (1.3)$$

dove m_e^* e m_h^* sono le masse efficaci dell'elettrone e della lacuna rispettivamente, q è la carica elementare e n è l'indice di rifrazione (reale). Per un semiconduttore a gap indiretto, il minimo della sua banda di conduzione non è allineato al massimo della sua banda di valenza come mostra la figura 1.3(b). Quindi una semplice interazione di un fotone incidente con un elettrone nella banda di valenza non fornisce l'energia e il momento corrispondenti a quelli di uno stato vuoto nel minimo della banda di conduzione. In questo caso l'assorbimento della luce richiede l'aiuto di un'altra particella, chiamata fonone. Dato che il fonone, una particella associata alla vibrazione del reticolo, possiede una velocità relativamente bassa vicina alla velocità del suono nella materia, ha una energia piccola e un momento elevato se comparate a quelle del fotone. La conservazione

sia dell'energia sia della quantità di moto possono essere ottenute nei processi di assorbimento tramite la creazione o l'assorbimento di un fonone. Quindi per transizioni indirette permesse la formula del coefficiente di assorbimento si compone di due termini, uno legato alle transizioni con assorbimento di fonone e un altro alle transizioni con emissione di fonone:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{e^{\frac{E_p}{kT}} - 1} + \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - e^{-\frac{E_p}{kT}}} \quad (1.4)$$

dove E_p è l'energia del fonone[2]. Dato che generalmente l'energia del fonone è piccola (≤ 0.05 eV) se paragonata all'energia di circa 1 eV del fotone, la precedente formula si riduce a [3]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^2 \quad (1.5)$$

I processi di assorbimento assistiti da fononi sono illustrati in figura 1.3(b) e 1.3(c). La figura 1.3(b) mostra l'assorbimento di un fotone assistito dal simultaneo assorbimento di un fonone, mentre la figura 1.3(c) raffigura l'assorbimento di un fotone che richiede l'emissione di un fonone. Visto che il processo di assorbimento nei semiconduttori a gap indiretto richiede la coordinazione di un fonone con un elettrone e un fotone, la probabilità che esso avvenga sarà più bassa rispetto a un'interazione elettrone-fotone nei semiconduttori a gap diretto. Come risultato si ottiene che l'assorbimento è molto più forte nei materiali a gap diretto.

Per i semiconduttori amorfi, nella zona ad alto assorbimento ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), come riportato da diversi autori, la formula (1.5) si modifica in [4][5][6]

$$\alpha(h\nu)h\nu = A(h\nu - E_g)^2. \quad (1.6)$$

1.3 Biossido di titanio

Il biossido di titanio (TiO_2) è uno dei materiali più promettenti per la costruzione di elettrodi semiconduttori, detti foto-elettrodi, impiegati nelle celle foto-elettrolitiche per far avvenire l'elettrolisi dell'acqua, ovvero la decomposizione della molecola H_2O in idrogeno e ossigeno, sfruttando l'energia solare. In questo modo è possibile produrre idrogeno, da usare come combustibile, senza il rilascio di gas inquinanti. Il TiO_2 risulta particolarmente interessante per questo scopo per la sua resistenza alla corrosione e per le sue caratteristiche chimico-fisiche oltre che per il basso costo. Tuttavia, attualmente l'efficienza nella conversione dell'energia solare in idrogeno tramite lo splitting dell'acqua ottenuto con TiO_2 fotocatalitico è ancora bassa. Una delle strategie che si può utilizzare per

migliorare i risultati è il drogaggio del TiO_2 con ioni di altre specie atomiche, in particolare metalli $3d$ di transizione (V, Cr, Mn, Fe, Cu, Co e Ni), in grado di introdurre livelli energetici all'interno del band gap riducendolo. Infatti, l'elevato valore del band gap del TiO_2 (circa 3,2 eV) non permette l'assorbimento della luce visibile, che costituisce circa il 50% della radiazione solare, poiché solo i fotoni con un'energia pari o maggiore a quella del band gap possono essere assorbiti e usati per la conversione.

Il biossido di titanio può cristallizzare in tre diverse forme: rutilo, anatasio e brookite. Fra questi polimorfi, solo il rutilo è termodinamicamente stabile: se sottoposte a opportuno ciclo termico, le fasi metastabili si trasformano irreversibilmente in rutilo. La trasformazione di fase da brookite a rutilo ha luogo a circa 750° C, mentre l'anatasio si trasforma in rutilo a 900° - 950° C. Le fasi di interesse per la fotocatalisi sono l'anatasio e il rutilo. L'anatasio è costituito da gruppi ottaedrici TiO_6 distorti che dividono fra loro quattro spigoli, mentre la struttura del rutilo è costituita da catene di ottaedri TiO_6 con un vertice in comune lungo l'asse c (Figura 1.4). Da un punto di vista elettronico, il biossido di titanio è un semiconduttore di tipo n; il valore di E_g dell'anatasio è pari a 3.4 eV, quello del rutilo a 3.0 eV (brookite 3.3 eV). Sapendo che un fotone di frequenza ν possiede un'energia E pari a $h\nu$, dove h è la costante di Planck, e che per un'onda elettromagnetica (nel vuoto) vale $c=\lambda\nu$, indicando con c la velocità della luce nel vuoto e con λ la lunghezza d'onda, si ha che

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.7)$$

quindi la lunghezza d'onda dei fotoni con energia pari a quella del gap è 388 nm per l'anatasio e 413 nm per il rutilo. Il prodotto hc è costante ed è approssimativamente pari a 1240 eV·nm. Quindi il minor band gap del rutilo consente l'assorbimento di una porzione maggiore dello spettro elettromagnetico.

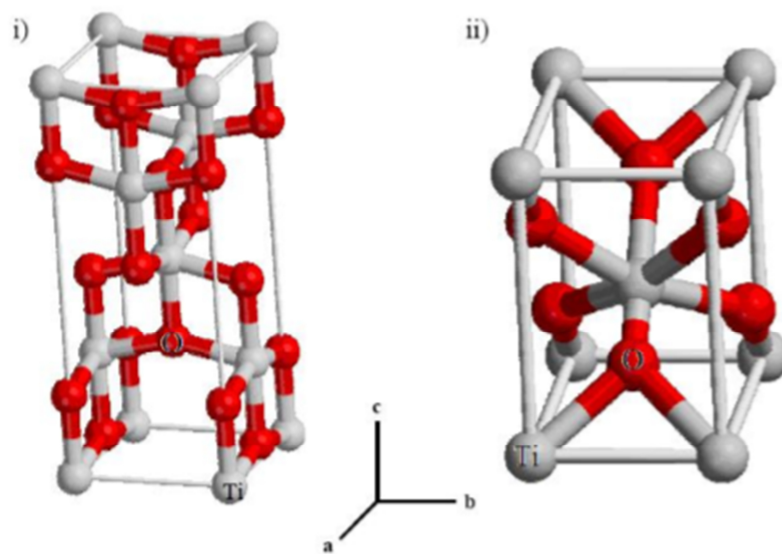


Figura 1.4 – Struttura di: i) anatasio e ii) rutilo.

Capitolo 2

Apparato e metodo sperimentale

2.1 Apparato sperimentale

L'apparato sperimentale usato per le misure di trasmittanza è costituito da una sorgente di luce bianca che viene resa impulsata da un *chopper* per poi entrare in un monocromatore che ne seleziona una lunghezza d'onda voluta. All'uscita del monocromatore si trova il campione da analizzare e subito dietro a esso un rivelatore piroelettrico che invia all'amplificatore *lock-in* un segnale elettrico proporzionale alla variazione di temperatura indotta dai fotoni. L'apparato viene gestito in parte manualmente e in parte via computer, grazie a un software *home-made* "MyLab", che effettua la lettura e il salvataggio dei dati nonché la gestione dei controlli remoti di monocromatore e amplificatore.

2.1.1 Lampada

La lampada utilizzata come sorgente di radiazione è del tipo QTH (quarzo-tungsteno-alogeno), costituita da un filamento di tungsteno drogato all'interno di un bulbo in quarzo riempito con gas nobili e una piccola quantità di gas alogeno. La corrente fluisce nel filamento di tungsteno e lo riscalda a temperature superiori ai 3000 K facendogli irradiare luce bianca molto brillante attraverso il quarzo.

Nelle lampade prive di alogeno, il tungsteno col tempo evapora scurendo le pareti e assottigliando il filamento con conseguente riduzione globale di emissione luminosa. Con il gas alogeno invece, si innesca un ciclo durante il quale il gas rimuove il tungsteno depositatosi e lo riporta al filamento incrementando di molto la vita e la stabilità della lampada.

2.1.2 Chopper

Il *chopper* è un disco metallico con fenditure radiali alternate a parti piene, tutte della stessa ampiezza, messo in rotazione alla frequenza desiderata, il cui valore è poi fornito all'ingresso del *lock-in*. Permette di far arrivare sul campione luce a intermittenza in forma di onda quadra. Questa modulazione del segnale luminoso consente la misura di quei segnali che ne seguono l'andamento temporale, mentre rende insensibile la misura ai segnali più lenti che rimangono costanti. Secondariamente, la conoscenza della frequenza dell'onda quadra permette al *lock-in* di isolare il segnale desiderato anche in presenza di rumore molto intenso.

2.1.3 Monocromatore

Il monocromatore è uno strumento in grado di selezionare, data una luce bianca, una lunghezza d'onda desiderata. La configurazione utilizzata nel monocromatore SPEX500M è detta di Czerny-Turner. La luce bianca entra in una fenditura regolabile in larghezza con vite micrometrica, poi viene riflessa da un primo specchio sferico verso la *grating* rotante che separa spazialmente le diverse lunghezze d'onda e manda quella selezionata verso un secondo specchio che la direziona verso la fenditura micrometrica in uscita (figura 2.1). Un reticolo di diffrazione in riflessione, o *grating*, consiste di un substrato di vetro alluminato sul quale vengono incisi una successione di gradini paralleli a una distanza costante d detta passo del reticolo. Tutti i gradini riflettono singolarmente fungendo da sorgenti ravvicinate di onde che interferiscono tra loro. Il reticolo non ha uguale efficienza di riflessione su tutte le lunghezze d'onda, ma viene realizzato più efficiente vicino a una certa lunghezza d'onda, detta di *blaze*.

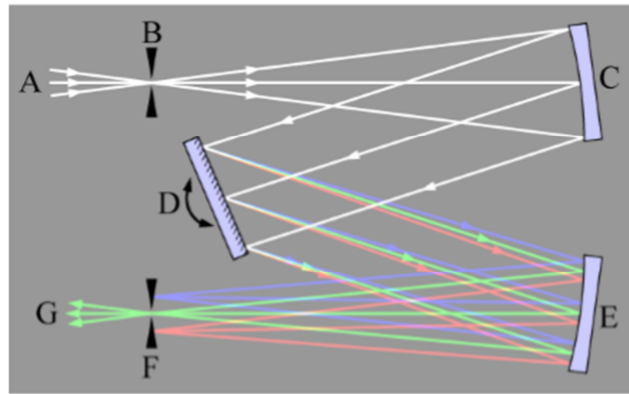


Figura 2.1 – Schematizzazione della configurazione del monocromatore. In A si trova la sorgente luminosa, B e F indicano rispettivamente la fenditura in ingresso e quella in uscita, C e E sono i due specchi concavi e D è il reticolo di diffrazione rotante.

2.1.4 Piroelettrico Hamamatsu P2616-06

Il piroelettrico è un rivelatore di fotoni che opera a temperatura ambiente. È formato da un PZT (piombo-zirconato di titanio), che presenta effetto piroelettrico, da una grande resistenza e da un FET (*field-effect transistor*). Il PZT ha polarizzazione elettrica spontanea in assenza di luce. L'effetto piroelettrico consiste nel cambiamento del valore di polarizzazione spontaneo, dovuto alla variazione di temperatura nel materiale, che può avvenire, come in questo caso, in seguito all'assorbimento di luce (figura 2.2). Questi cambiamenti vengono tradotti in output come variazioni di voltaggio o di corrente. Usualmente si usano i rivelatori che mostrano le variazioni di voltaggio (come in questo esperimento), perché offrono un circuito più semplice e meno rumore. Poiché il piroelettrico riconosce la luce solo quando avviene un cambiamento di temperatura nell'elemento, è necessario usare un *chopper* ottico [7].

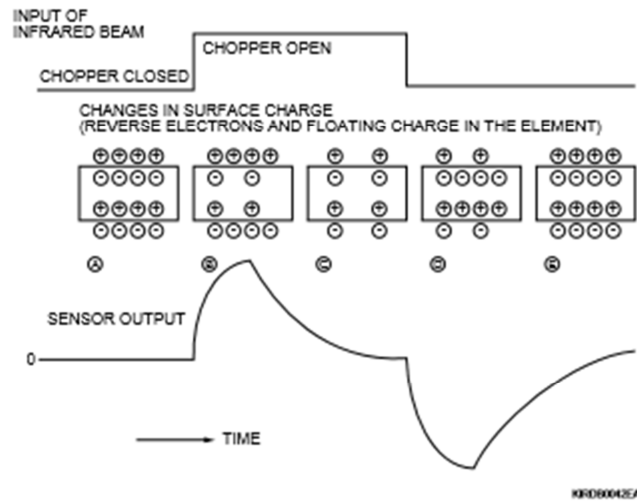


Figura 2.2 – Funzionamento del sensore piroelettrico.

2.1.5 Amplificatore lock-in SR830 SRS (Stanford Research Systems)

Gli amplificatori *lock-in* sono usati per identificare e misurare segnali molto piccoli (fino a pochi nV). Misure accurate possono essere fatte anche se il piccolo segnale è oscurato da sorgenti di rumore migliaia di volte più intense. Gli amplificatori *lock-in* usano una tecnica nota come *phase-sensitive detection*, riconoscimento sensibile alla fase, per identificare la componente del segnale a una specifica frequenza di riferimento, data dal *chopper*, e fase. I segnali di rumore a frequenze diverse da quella di riferimento sono scartati e non influiscono sulla misura. Per ottenere questo, il *lock-in* moltiplica il segnale per un'onda sinusoidale alla frequenza di riferimento. Poiché la media del prodotto di due onde sinusoidali è zero a meno che le frequenze non siano esattamente le stesse, il *lock-in* restituisce un segnale in output proporzionale alla componente del segnale la cui frequenza è uguale a quella di riferimento [8].

2.1.6 Software di gestione

Per la gestione del sistema di misura si utilizza il programma MyLab.py, scritto in python, che gestisce i controlli remoti del monocromatore e dell'amplificatore *lock-in*. La gestione del monocromatore è limitata al controllo del motorino che varia l'inclinazione della *grating* scelta manualmente, selezionando così la lunghezza d'onda in uscita. Il controllo dell'amplificatore viene invece effettuato

prima di tutto con una funzione *autoscale* che imposta automaticamente la scala più opportuna per una corretta visualizzazione. Prima dell'avvio della misura il programma permette l'inserimento, in quello che sarà il file di *output*, dei valori di alcuni parametri relativi alla misura, come ad esempio l'apertura delle fenditure. Una volta iniziata la misura, il programma avvia le altre due funzioni principali: *ckScale* e *ckStable*, che si occupano rispettivamente di verificare che la scala usata sia idonea e di controllare se il segnale è stabile. Se entrambe restituiscono parere positivo, viene registrato il valore risultante dalla media degli ultimi 5 valori letti. Qualora, dopo un certo periodo di tempo, le funzioni non abbiano dato risposta positiva, il programma aumenta automaticamente la scala e viene registrato come valore la media degli ultimi 10 valori letti a intervalli di un secondo l'uno dall'altro. Questo avviene spesso in caso di segnale basso. Durante la lettura il programma riporta sul file di *output* la lunghezza d'onda a cui avviene la lettura e il segnale misurato.

2.2 Metodo sperimentale

Quando un fascio luminoso attraversa un mezzo, in parte viene assorbito. La quantità che viene assorbita dipende sia dalle caratteristiche del mezzo sia dalla lunghezza d'onda del fascio: se il mezzo è attraversato da luce bianca, l'assorbimento può avvenire in maniera diversa per ognuna delle lunghezze d'onda che la compongono. In generale, la luce avrà una certa composizione spettrale descritta da una funzione di densità spettrale $I_0 = I_0(\lambda)$, dove $I_0(\lambda)d\lambda$ è l'intensità luminosa compresa nell'intervallo di lunghezze d'onda situate tra $\lambda+d\lambda$. Supponendo per semplicità costante l'ampiezza dell'intervallo $d\lambda$, d'ora in poi si indicherà con $I(\lambda)$ l'intensità relativa alla lunghezza d'onda λ . Nel corso di questa tesi viene trascurato il fenomeno della riflessione, e si considera che la luce possa essere o trasmessa o assorbita. L'intensità luminosa si attenua esponenzialmente lungo il cammino, seguendo una legge del tipo $I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x}$, dove $I_0(\lambda)$ è l'intensità incidente, $I(\lambda)$ è l'intensità che si registra dopo aver attraversato una distanza x all'interno del mezzo, e $\alpha(\lambda)$ è il coefficiente di assorbimento relativo alla lunghezza d'onda λ . Supponiamo che il fascio luminoso attraversi uno strato sottile di un materiale di spessore d . Si può definire la trasmittanza T in funzione di λ di questo campione come

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (2.1)$$

Evidentemente si avrà sempre $I(\lambda) \leq I_0(\lambda)$, per cui T sarà un numero sempre compreso tra 0 (assorbimento completo) e 1 (trasmissione totale del fascio). Misurando quindi la trasmittanza e conoscendo lo spessore del materiale si può

calcolare il coefficiente di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda tramite la formula

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T(\lambda)} \right) \quad (2.2)$$

che si ottiene a partire dalla legge dell'attenuazione esponenziale mostrata in precedenza.

L'attività svolta in laboratorio è stata mirata alla conoscenza della trasmittanza a varie lunghezze d'onda per diversi campioni.

2.2.1 Procedimento

Per prima cosa si pone, tra l'uscita del monocromatore e il rivelatore piroelettrico, un vetrino (*blank glass*), facendo due misure del segnale elettrico trasmesso a diverse lunghezze d'onda (figura 2.3). Poi si sostituiva il vetrino con un vetrino sul quale era depositato un campione e si eseguivano due o tre misure. Facendo rapporto tra la media del segnale trasmesso dal campione e quella del vetrino si ottiene la trasmittanza. Siccome le condizioni ambientali avrebbero potuto influire sull'esito delle misure, le misure sul vetrino nuovo sono state effettuate almeno una volta al giorno e ogni misura effettuata su un campione è stata messa in relazione con l'ultima fatta sul vetrino nuovo.

L'intensità della luce emessa alle lunghezze d'onda più piccole è praticamente nulla, pertanto sono state considerate solo le acquisizioni di dati avvenute a lunghezze d'onda maggiori di circa 320 nm (quindi a energia inferiore di 3,9 eV circa).

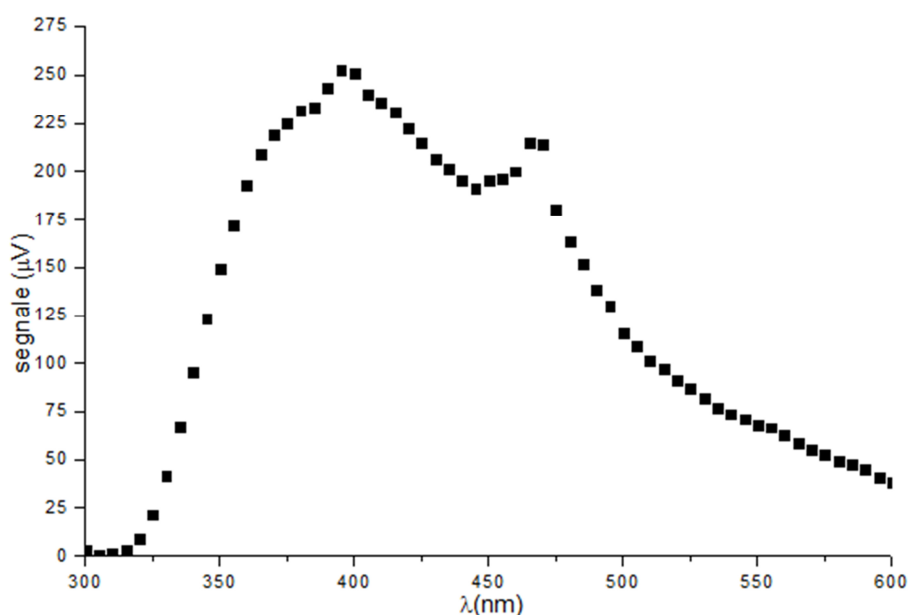


Figura 2.3 – Esempio di spettro registrato in laboratorio ponendo all’uscita del monocromatore un vetrino.

2.2.2 Impostazioni usate

Sia la fenditura in ingresso sia quella in uscita dal monocromatore sono state mantenute a un’apertura costante di 3 mm in tutte le misure. La frequenza di rotazione del *chopper* è stata impostata a 30 Hz prima dell’inizio di ogni misura, controllando che non variasse significativamente. Per i campioni V-7,5at% e V-5at% lo *step* (differenza tra due lunghezze d’onda successive a cui avviene la misura) è stato impostato a 5 nm, mentre per il campioni TiO₂p, V-6at% e V-8,5at% a 2 nm. Le lunghezze d’onda su cui sono state svolte le analisi sono quelle comprese tra 300 e 600 nm.

2.3 Campioni

2.3.1 Realizzazione dei campioni

I campioni analizzati sono costituiti da uno strato di materiale depositato su un vetrino sottile di dimensioni 15x15 mm tramite la tecnica di *Condensazione in Gas Inerte* (IGC), che permette di sintetizzare particelle nanometriche (nanoparticelle) di metalli e di ossidi. Il materiale viene fatto evaporare all'interno

di una sorgente di calore a temperatura controllata, producendo un'emissione di atomi in un gas a bassa densità. I vapori metallici prodotti dal riscaldamento perdono molto rapidamente energia per effetto degli urti con il gas, si crea sopra la sorgente una condizione di vapore soprassaturo, poiché il vapore perde energia cinetica quindi riduce la sua temperatura. Il risultato è che a quella temperatura non è più stabile in fase vapore ma in fase solida e quindi nuclea, in modo omogeneo, dato che non ci sono vincoli di interfaccia che ne impediscano la nucleazione. Si originano così piccole goccioline di materiale condensato. Il gas inerte agisce sia da termalizzatore e induttore della condensazione che come mezzo di trasporto per le nanoparticelle che si vanno a formare. Le nanoparticelle migrano nel gas per diffusione e attraverso moti convettivi, dalla regione di formazione alla zona di raccolta, costituita da un cilindro di acciaio, posto in rotazione, sul quale si depositano le nanoparticelle. Per ottenere i campioni sono stati applicati per ogni evaporazione alcuni vetrini sulla superficie del cilindro tramite grasso da vuoto in modo da farle depositare direttamente sopra ad essi. Le dimensioni medie delle nanoparticelle aumentano al crescere della pressione (densità) del gas inerte, della massa atomica del gas e della densità del vapore soprassaturo. Variando opportunamente questi parametri si producono particelle metalliche con dimensioni da pochi nanometri a oltre 500 nm.

2.3.2 Descrizione dei campioni

Nel corso degli esperimenti sono stati analizzati 5 diversi tipi di campioni. Per ogni campione sono stati prodotti alcuni vetrini. Il primo, denominato TiV_50, è stato realizzato con la tecnica descritta in precedenza partendo da una polvere ottenuta miscelando 500 mg di Ti e 131 mg di V. Al termine dell'evaporazione, alla polvere rimasta sono stati aggiunti 210 mg di Ti ed è stata eseguita un'ulteriore evaporazione dalla quale sono stati creati i campioni TiV_51. La terza evaporazione è stata fatta partendo da una polvere composta esclusivamente da Ti da cui sono stati creati i campioni Ti_52. Per gli ultimi due campioni è stata seguita una procedura simile a quella spiegata per i primi: si è partiti da una polvere composta da 500 mg di Ti e 200 mg di V e dopo la prima evaporazione, che ha portato ai campioni TiV_53, ne è stata eseguita un'altra rabboccando la polvere rimasta con 120 mg di V ottenendo così i campioni TiV_54.

La composizione chimica di tutti i campioni è stata poi analizzata tramite il *microscopio elettronico a scansione (SEM)* con microanalisi a dispersione di energia di raggi X caratteristici, che ha permesso di conoscere con buona precisione la concentrazione atomica di V nei campioni (figura 2.4). I risultati ottenuti sono mostrati nella tabella 2.1. La concentrazione è stata calcolata

esprimendo in percentuale il rapporto tra il numero degli atomi di V e la somma del numero degli atomi di Ti e quello degli atomi di V. È stato supposto quindi, anche se non è stato possibile verificarlo direttamente, che gli atomi di V, dove presenti, sostituiscano gli atomi di Ti nella struttura della molecola TiO_2 , andando quindi a formare nel complesso un composto che prende il nome di $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, dove x è la concentrazione di V espressa in numero decimale. La tabella mostra inoltre i nuovi nomi con cui verranno chiamati i campioni da questo punto in poi della tesi, che sono legati alla concentrazione per facilitarne il riconoscimento (ad eccezione del Ti_52, che avendo concentrazione di V nulla verrà indicato con “ TiO_2p ” dove “p” sta per “puro”).

Nome usato in laboratorio del campione	Concentrazione di V (% at.)	Nome pratico del campione
TiV_50	~7-8%	V-7,5at%
TiV_51	~5%	V-5at%
Ti_52	-	TiO_2p
TiV_53	~6%	V-6at%
TiV_54	~8-9%	V-8,5at%

Tabella 2.1 – Concentrazione atomica di V nei campioni.

Come si può notare, i dati provenienti dal *SEM* confermano quello che ci si aspettava: l’aggiunta di Ti dopo la preparazione del campione V-7,5at% ha abbassato la concentrazione di V nei V-5at%, mentre nel V-8,5at% la concentrazione di V è più alta rispetto a quella del V-6at% poiché tra le due evaporazioni è stata aggiunta polvere di V.

Successivamente, su alcuni campioni è stato eseguito un trattamento termico, tramite l’inserimento per alcune ore in un forno tubolare che può raggiungere una temperatura massima di 800°C . Le temperature che sono state scelte per il trattamento sono comprese tra 200°C e 500°C . Alcune misure sono state eseguite anche su campioni non trattati termicamente, che verranno denominati *AP* (*as prepared*). Il trattamento termico cambia notevolmente l’aspetto visivo dei campioni, infatti al termine dell’evaporazione i campioni sono di colore nero fumo, mentre dopo assumono un colore giallo pallido e possono anche diventare quasi trasparenti nel caso dei trattamenti a temperature più alte.

Di seguito viene mostrato un elenco che indica i vari campioni che sono stati analizzati e la loro temperatura di trattamento (tabella 2.2).

V-7,5at% AP	V-7,5at% 200°C	V-7,5at% 300°C	V-7,5at% 400°C	V-7,5at% 500°C
V-5at% AP	V-5at% 200°C	V-5at% 300°C	V-5at% 400°C	V-5at% 500°C
		TiO ₂ p 300°C	TiO ₂ p 400°C	TiO ₂ p 500°C
		V-6at% 300°C	V-6at% 400°C	V-6at% 500°C
		V-8,5at% 300°C	V-8,5at% 400°C	V-8,5at% 500°C

Tabella 2.2 – Elenco dei campioni analizzati in laboratorio

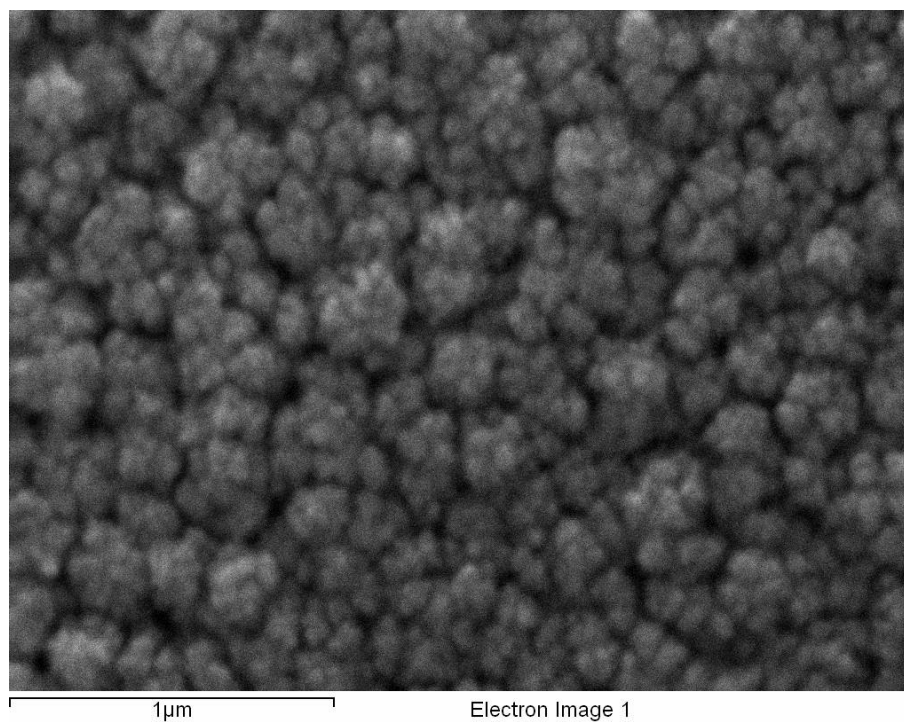


Figura 2.4 – Esempio di immagine ottenuta al SEM per il campione V-8,5at%.

2.3.3 Determinazione della fase di cristallizzazione del TiO_2

Successivamente si è cercato di determinare la fase di cristallizzazione del TiO_2 all'interno dei campioni. La tecnica usata è quella della diffrazione dei raggi X, che si basa sull'interferenza tra le onde e si fonda sul principio che esista una precisa relazione di fase tra la radiazione X incidente sul campione e quella diffusa elasticamente dal campione. La radiazione X incidente interagisce con gli atomi (in particolare con gli elettroni) che a loro volta diventano centri di diffusione di onde sferiche aventi la stessa lunghezza d'onda del fascio incidente. Le onde sferiche così prodotte possono interferire in maniera costruttiva o distruttiva in funzione della differenza di cammino ottico, producendo un fascio diffratto solo in talune direzioni corrispondenti alle condizioni di interferenza costruttiva.

È stata analizzata una polvere campione, denominata TiV_49, che può indicare un andamento generale valido anche per gli altri campioni. Le misure sono state effettuate sul campione *as prepared* e trattato a 300°C, 400°C e 500°C (figura 2.5). Nei primi due casi non è stata osservata la presenza di fasi cristalline essendo i campioni principalmente amorfi a quelle temperature. Per gli altri due trattamenti i risultati sono riassunti nella tabella 2.3.

Campione	% fase anatasio	% fase brookite	% fase rutilo
TiV_49 400°C	50	6	44
TiV_49 500°C	44	9	47

Tabella 2.3 – Frazioni percentuali delle fasi cristalline del TiO_2 nel campione TiV_49 trattato a 400°C e 500°C

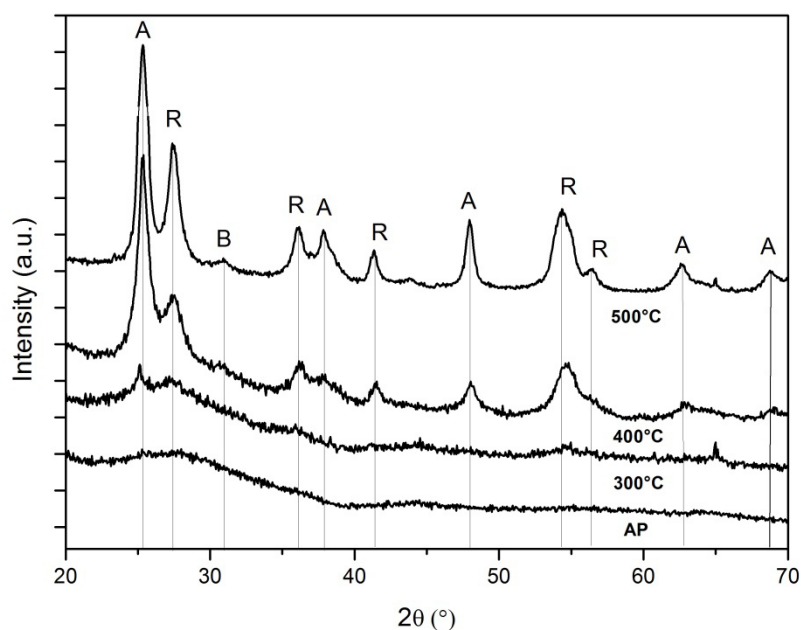


Figura 2.5 – Confronto tra i dati provenienti dalla diffrazione dei raggi X per il campione TiV_49 *as prepared* e trattato a 300°C, 400°C e 500°C. Le etichette A, B ed R indicano i picchi associati rispettivamente a anatasio, brookite e rutilo.

La tesi “Crescita e analisi strutturale di film nanoparticellari di titania” del 2013 di G. Pintori, svolta nello stesso ambito di ricerca, riporta dati ricavati dalle analisi di campioni di TiO₂ puri eseguite con la stessa tecnica. I campioni trattati a 400°C e 500°C mostrano una grande abbondanza di rutilo (76% per il primo e 58% per il secondo) e una scarsa presenza di anatasio (6% a 400°C e 7% a 500°C).

Capitolo 3

Analisi dati

3.1 Analisi degli spettri di trasmissione

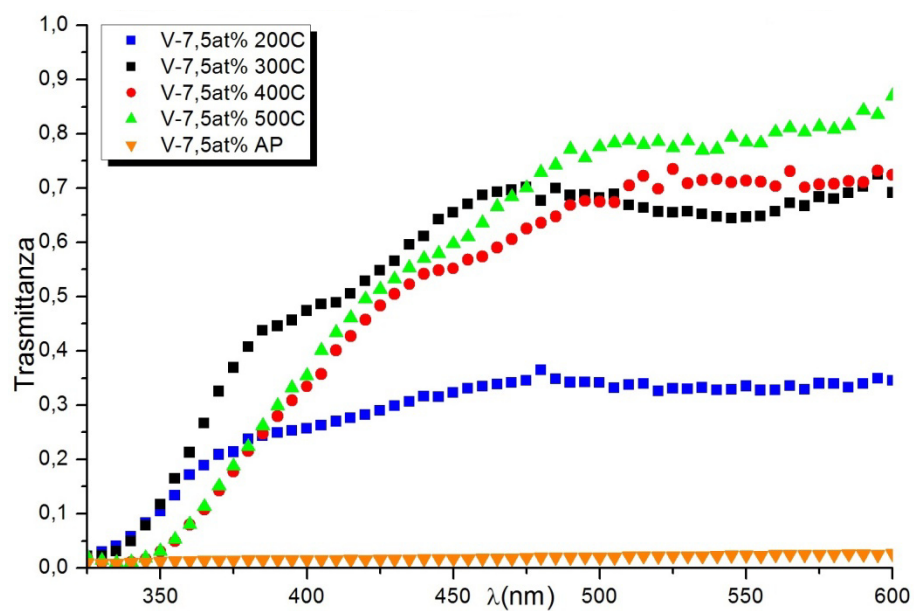


Figura 3.1 – Spettro di trasmissione dei campioni V-7,5at% trattati termicamente a diverse temperature.

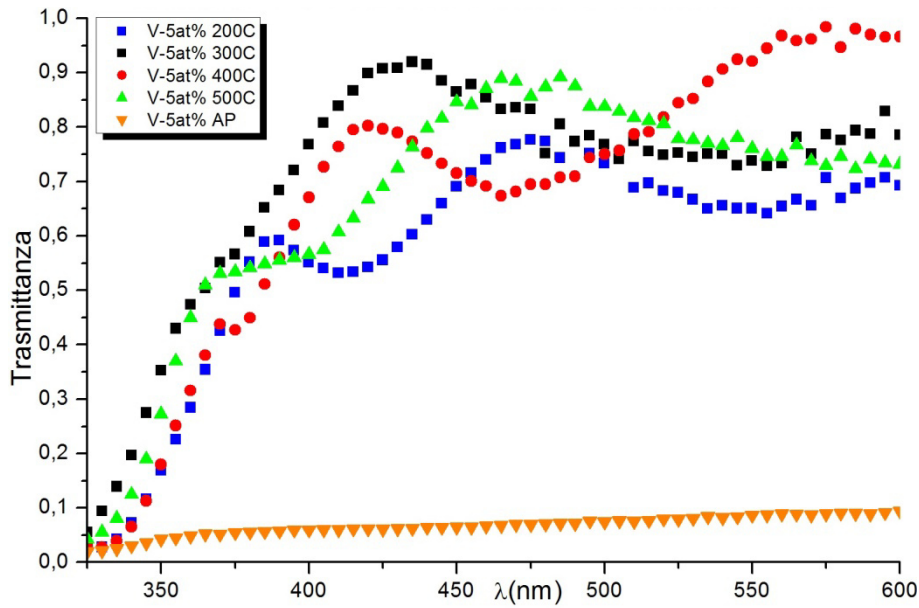


Figura 3.2 – Spettro di trasmissione dei campioni V-5at% trattati termicamente a diverse temperature.

Le figure 3.1 e 3.2 mostrano i grafici della trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente dei campioni V-7,5at% e V-5at% trattati termicamente a diverse temperature (200°C, 300°C, 400°C e 500°C), oltre a quelli non trattati. Si può immediatamente notare che i campioni *AP*, cioè quelli non trattati hanno uno spettro di trasmissione quasi piatto su valori prossimi allo zero: ciò si collega alla loro scurezza. Successivamente i campioni *AP* non sono stati più analizzati poiché dal loro spettro non è possibile ricavare informazioni utili alla conoscenza della loro struttura elettronica. Di seguito sono riportati i grafici simili per i campioni TiO₂p, V-6at% e V-8,5at% trattati alle temperature di 300°C, 400°C e 500°C (figure 3.3, 3.4 e 3.5).

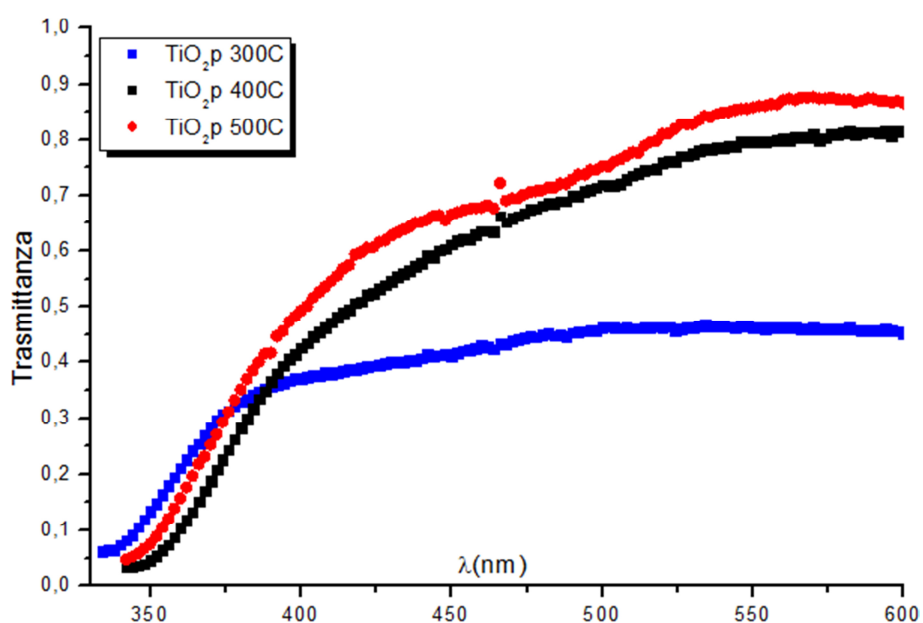


Figura 3.3 – Spettro di trasmissione dei campioni TiO_2p trattati termicamente a diverse temperature.

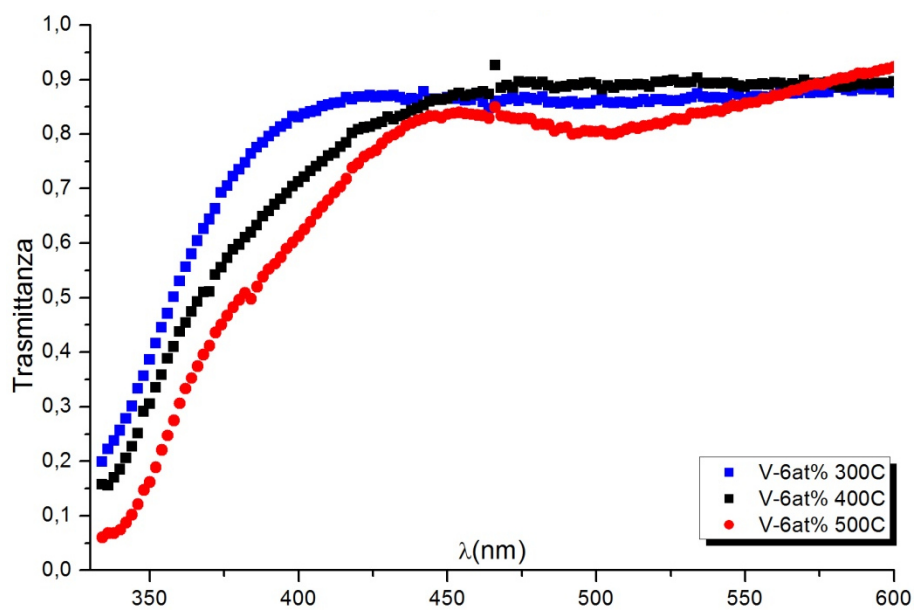


Figura 3.4 – Spettro di trasmissione dei campioni V-6at% trattati termicamente a diverse temperature.

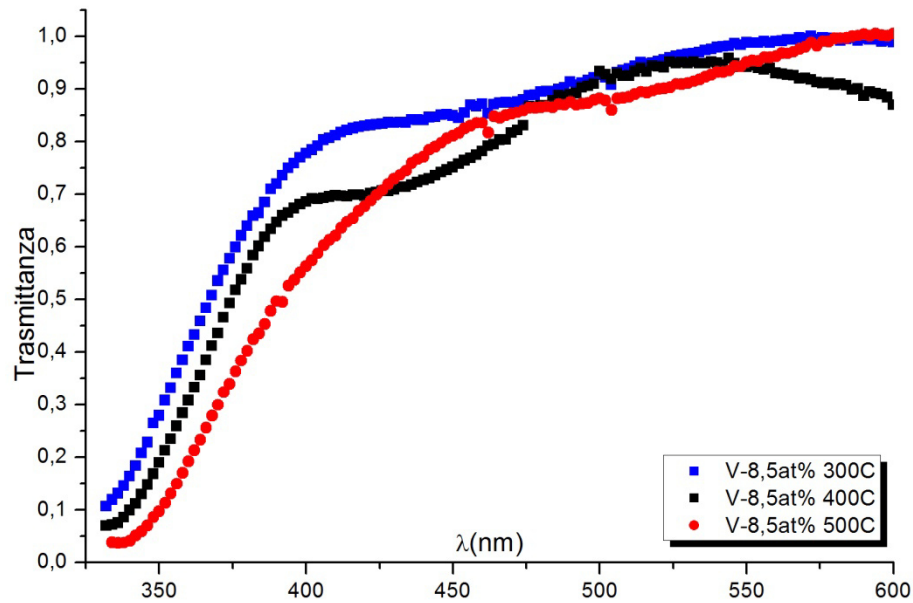


Figura 3.5 – Spettro di trasmissione dei campioni V-8,5at% trattati termicamente a diverse temperature.

Per gli spettri dei campioni trattati termicamente si possono notare degli aspetti in comune, per esempio è possibile suddividere gli spettri in tre zone di diverso assorbimento:

1. *Zona di forte assorbimento*: è la regione in cui la trasmittanza tende a 0 molto rapidamente fino ad assorbimento completo. In questa regione spettrale, l'energia della radiazione incidente sul campione è circa uguale o superiore all'*energy gap* del materiale e quindi viene assorbita dal materiale. I fotoni assorbiti permettono agli elettroni di compiere transizioni tra banda di valenza e di conduzione. Non è semplice individuare il *range* di questa zona, poiché il segnale basso e l'elevato rumore rendono non usufruibili i dati per le lunghezze d'onda comprese tra 300 e 325 nm circa; si può dire che questa zona arriva alla lunghezza d'onda di circa 340 nm.
2. *Zona trasparente*: è la regione in cui non c'è assorbimento o quasi; l'energia dei fotoni incidenti sul materiale è molto bassa rispetto al suo *energy gap*, questo implica che non sono permesse transizioni tra stati estesi di banda, ma le uniche transizioni possibili sono quelle che avvengono tra stati *intragap* o tra stati localizzati nelle code di banda. La presenza di queste transizioni fa sì che la trasmittanza di saturazione, cioè il valore a cui tende $T(\lambda)$ al crescere di λ , è di poco inferiore a 1. Questa regione ha inizio attorno ai 500 nm di lunghezza d'onda.

3. *Zona di medio e debole assorbimento*: è la regione in cui avviene il passaggio tra le due descritte in precedenza. L'energia del fascio comincia a diminuire ma sono ancora possibili alcune transizioni; inizialmente la trasmittanza aumenta quasi linearmente con la lunghezza d'onda per poi appiattirsi gradualmente.

I campioni mostrano dei diversi comportamenti tra la zona di forte e quella di medio assorbimento, infatti è possibile vedere che in alcuni casi la trasmittanza inizia a crescere a lunghezze d'onda superiori rispetto ad altri. Dato l'andamento pressoché lineare della trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda per valori di $T(\lambda)$ bassi, è stato possibile analizzare quantitativamente questi comportamenti andando ad analizzare lo *spigolo* dello spettro, ovvero il valore di λ in cui la trasmittanza passa da 0 a valori più elevati. Per fare ciò è stata calcolata la retta che meglio approssima l'andamento lineare di $T(\lambda)$ facendo un fit lineare, e considerando come *spigolo* l'intersezione tra questa retta e l'asse $T(\lambda)=0$. Di seguito sono riportati alcuni esempi grafici (figure 3.6 e 3.7).

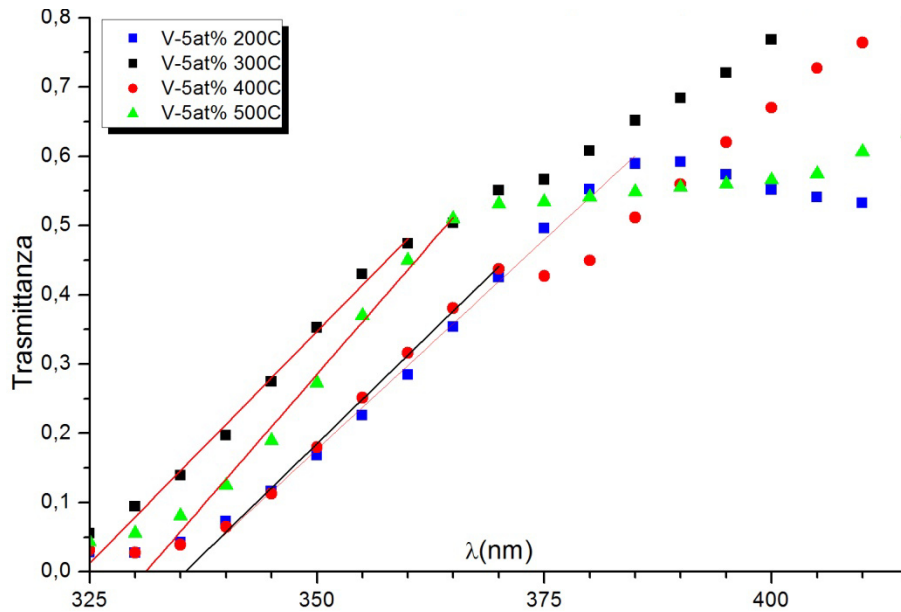


Figura 3.6 – Calcolo degli *spigoli* dello spettro di trasmissione per il campione V-5at% trattato a varie temperature.

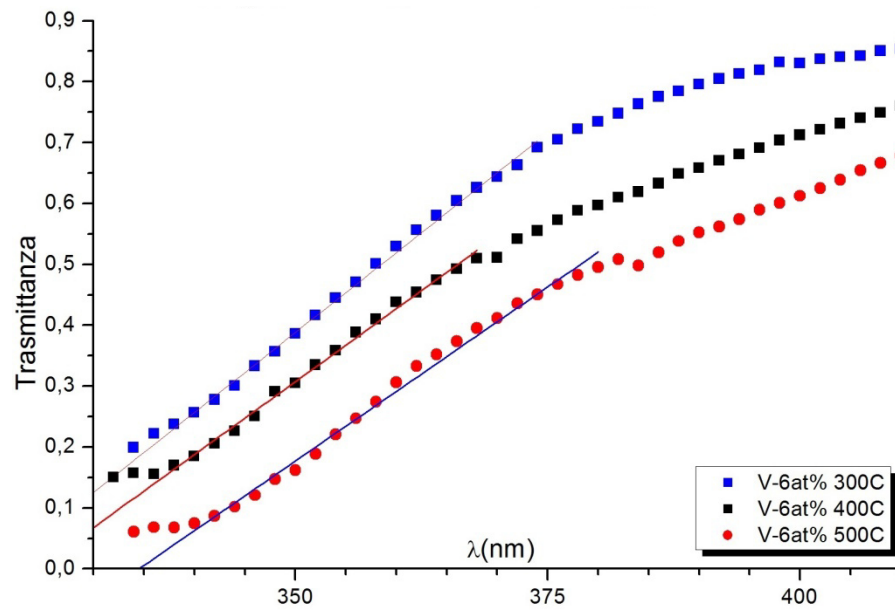


Figura 3.7 – Calcolo degli *spigoli* dello spettro di trasmissione per il campione V-6at% trattato a varie temperature.

Una volta scelto l'intervallo su cui fare il fit, il programma calcola automaticamente il coefficiente angolare B e l'intercetta A della retta $T(\lambda) = A + B\lambda$ (approssimazione valida nell'intervallo indicato). Calcolando il rapporto $-\frac{A}{B}$ si trova la lunghezza d'onda per cui si annullerebbe $T(\lambda)$ se il suo andamento fosse lineare in tutto lo spettro. I risultati campione per campione sono riportati in tabella 3.1.

	lunghezza d'onda di spigolo (nm)			
	200°C	300°C	400°C	500°C
TiO ₂ p	—	331	347	343
V-5at%	335	324	335	331
V-6at%	—	321	324	335
V-7,5at%	329	337	345	348
V-8,5at%	—	326	334	341

Tabella 3.1 – Lunghezze d'onda di spigolo per i vari campioni analizzati.

In generale è possibile vedere che, all'aumentare della temperatura di trattamento, la lunghezza di spigolo cresce: ciò sta a significare che nei campioni trattati ad alte temperature la zona di forte assorbimento è più estesa, ad eccezione del campione V-5at%.

Di seguito viene mostrato come esempio un confronto tra gli spettri di trasmissione di tutti i campioni analizzati a temperatura di trattamento fissata a 500°C (figura 3.8).

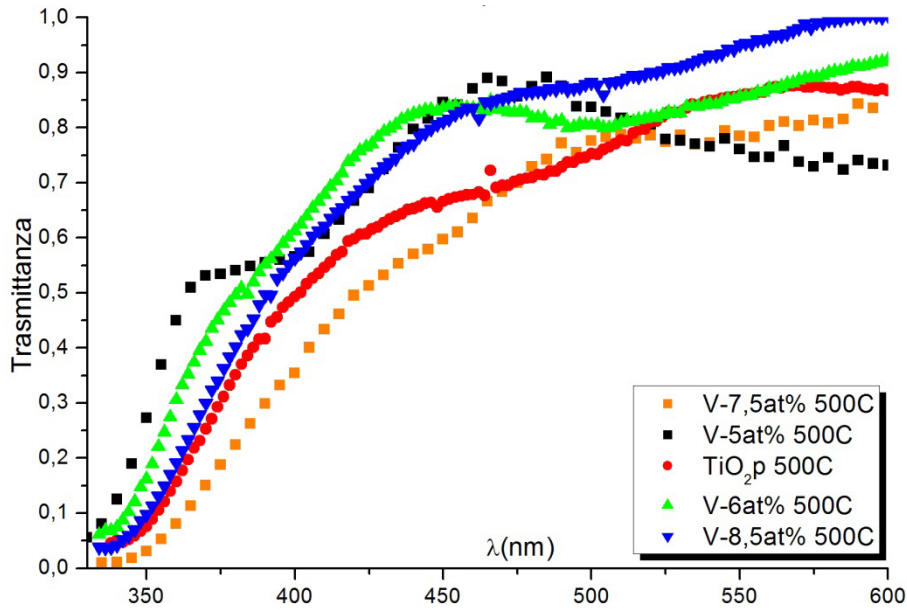


Figura 3.8 – Spettri di trasmissione dei campioni V-7,5at%, V-5at%, TiO₂p, V-6at% e V-8,5at% trattati a 500°C.

3.2 Determinazione dell'*energy gap*

Conoscendo la trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda è possibile trovare il coefficiente di assorbimento α , come spiegato nel paragrafo 2.2. Lo spessore è stato stimato essere circa 50 nm per ogni campione tramite la conoscenza della durata dell'evaporazione. Successivamente è stata sfruttata la formula (1.6) per il calcolo dell'*energy gap*: è stato realizzato il grafico di $(\alpha h\nu)^{1/2}$ in funzione di $h\nu$ (detto *Tauc plot*), dove $h\nu$ indica l'energia dei fotoni del fascio incidente. Nella zona ad alto assorbimento, che si trova nella zona di destra del grafico cioè a energie più alte, è possibile individuare una regione di crescita lineare di $(\alpha h\nu)^{1/2}$.

In questa regione è stato eseguito il fit lineare e, conoscendo coefficiente angolare B e intercetta A della retta trovata, è stato calcolato l'*energy gap* come

$$E_g = -\frac{A}{B}. \quad (3.1)$$

Il valore dell'*energy gap* corrisponde quindi al valore di $h\nu$ per cui la retta interseca l'asse $(ah\nu)^{1/2} = 0$. Per il calcolo dell'*energy gap* sono stati considerati solamente i campioni la cui trasmittanza di saturazione raggiunge almeno all'incirca 0,7. Di seguito vengono riportati i grafici di $(ah\nu)^{1/2}$ in funzione di $h\nu$ per le cinque tipologie di campioni (figure 3.9 – 3.13). In ogni grafico è mostrata la retta ottenuta come *best fit* per ogni campione.

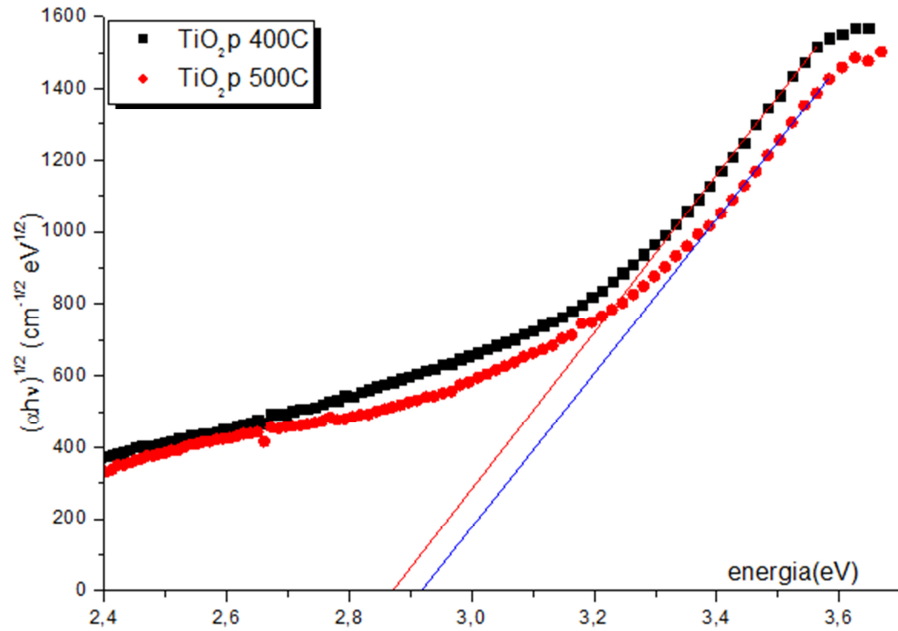


Figura 3.9 – Grafico di $(ah\nu)^{1/2}$ in funzione dell'energia per i campioni TiO_2p trattati a diverse temperature, con relativo fit lineare per il calcolo dell'*energy gap*.

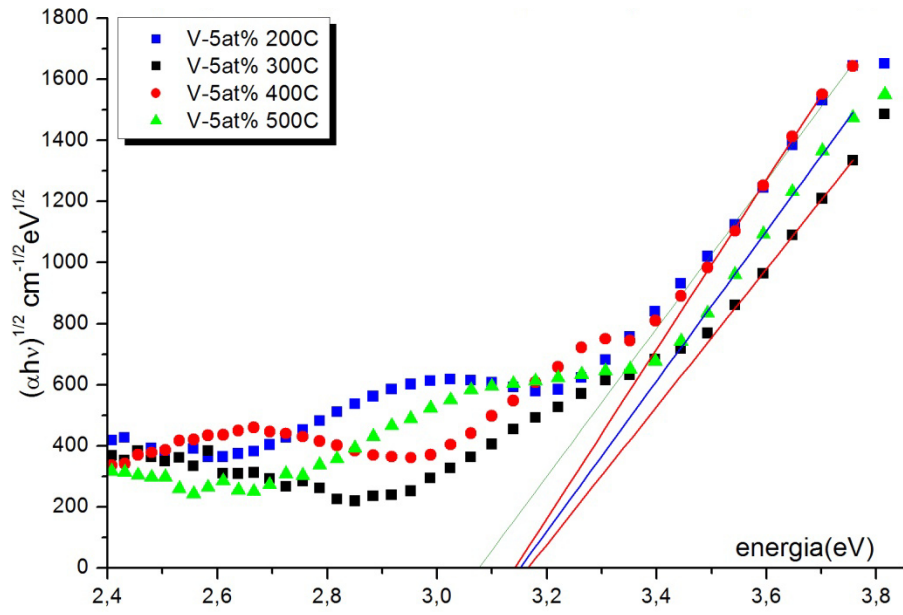


Figura 3.10 – Grafico di $(\alpha h\nu)^{1/2}$ in funzione dell'energia per i campioni V-5at% trattati a diverse temperature, con relativo fit lineare per il calcolo dell'*energy gap*.

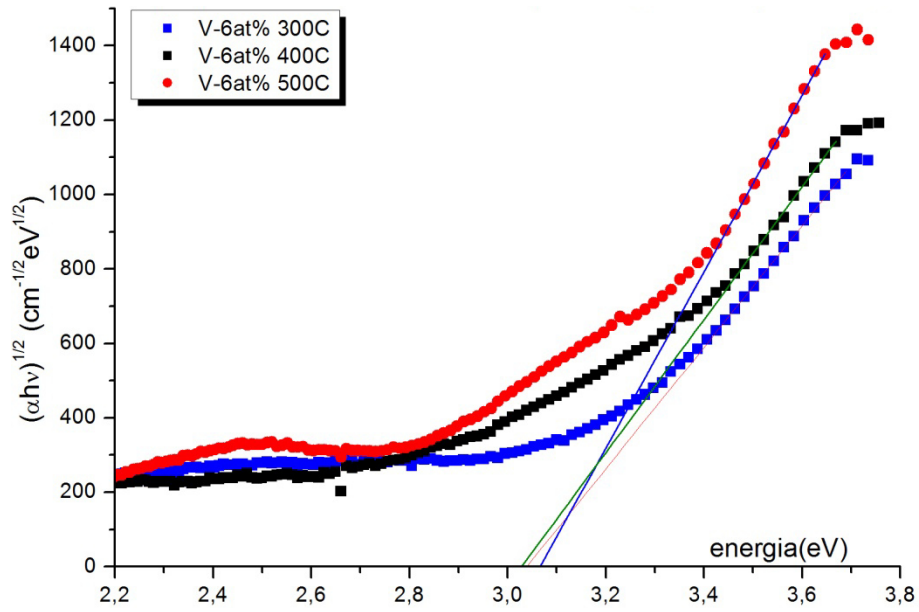


Figura 3.11 – Grafico di $(\alpha h\nu)^{1/2}$ in funzione dell'energia per i campioni V-6at% trattati a diverse temperature, con relativo fit lineare per il calcolo dell'*energy gap*.

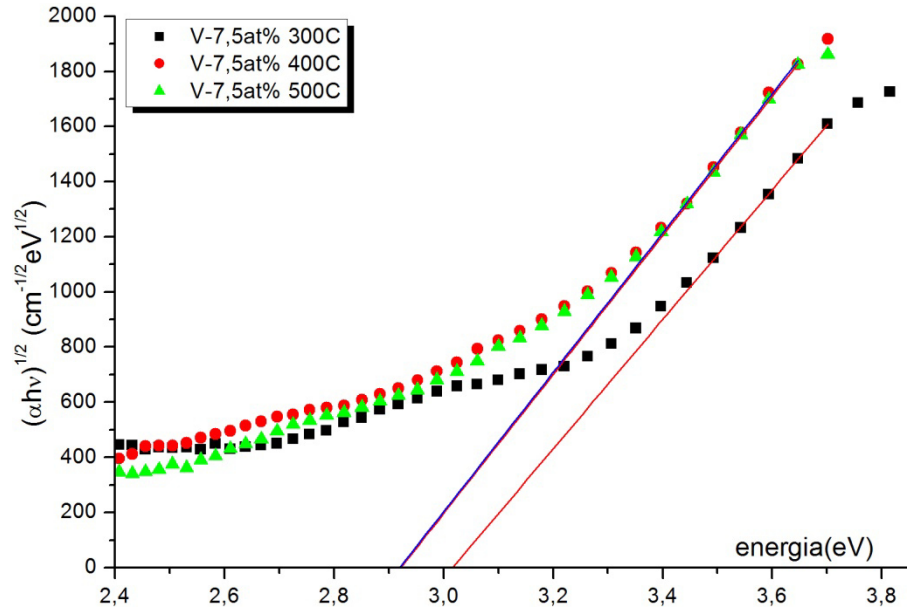


Figura 3.12 – Grafico di $(\alpha h\nu)^{1/2}$ in funzione dell'energia per i campioni V-7,5at% trattati a diverse temperature, con relativo fit lineare per il calcolo dell'*energy gap*.

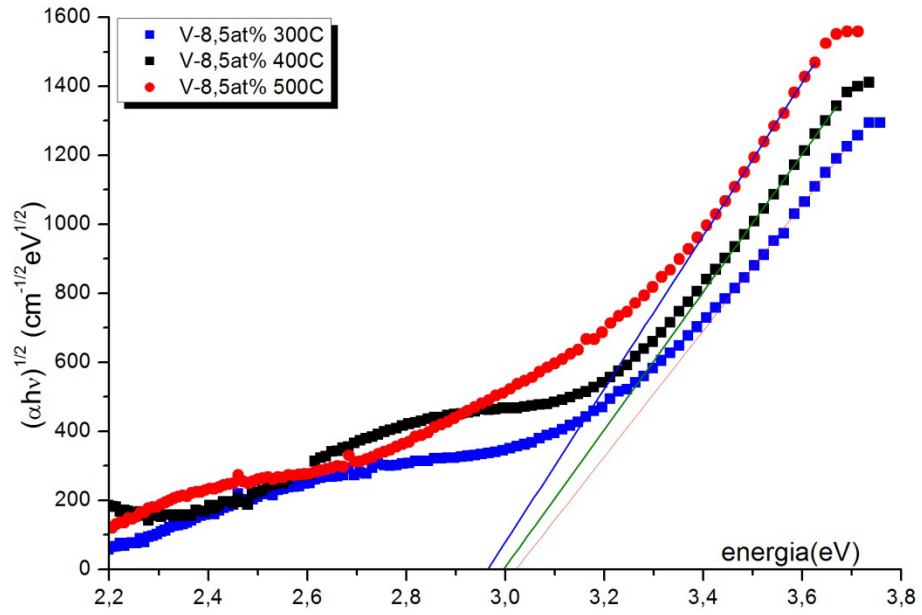


Figura 3.13 – Grafico di $(\alpha h\nu)^{1/2}$ in funzione dell'energia per i campioni V-8,5at% trattati a diverse temperature, con relativo fit lineare per il calcolo dell'*energy gap*.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 3.2. Le incertezze da associare ai valori degli *energy gaps* sono stati calcolati in due modi. Per il primo, quello più rigoroso, è stato stimato, per ogni misura che contribuisce al fit, un errore sull'energia derivante dall'impossibilità di isolare con infinita precisione una determinata lunghezza d'onda, ed è diverso per ogni punto della retta. Nel secondo modo invece si stima l'incertezza sull'energia partendo dai dati, considerandola uguale per ogni misura, facendo così un'altra approssimazione. Per maggiori dettagli si rimanda all'Appendice.

campione analizzato e temperatura di trattamento	<i>Energy gap</i> (eV)	Incetezza (eV) (I modo)	Incetezza (eV) (II modo)
TiO ₂ p 400°C	2,87	0,13	0,01
TiO ₂ p 500°C	2,92	0,16	0,01
V-5at% 200°C	3,08	0,15	0,01
V-5at% 300°C	3,17	0,27	0,01
V-5at% 400°C	3,14	0,17	0,01
V-5at% 500°C	3,15	0,13	0,01
V-6at% 300°C	3,04	0,10	0,01
V-6at% 400°C	3,03	0,15	0,01
V-6at% 500°C	3,07	0,13	0,01
V-7,5at% 300°C	3,02	0,22	0,01
V-7,5at% 400°C	2,88	0,17	0,02
V-7,5at% 500°C	2,88	0,17	0,02
V-8,5at% 300°C	3,02	0,12	0,01
V-8,5at% 400°C	3,00	0,14	0,01
V-8,5at% 500°C	2,96	0,16	0,01

Tabella 3.2 – Valori dell'*energy gap* e incertezze associate.

La figura 3.14 mostra il grafico dell'*energy gap* dei campioni trattati a 500°C in funzione della concentrazione.

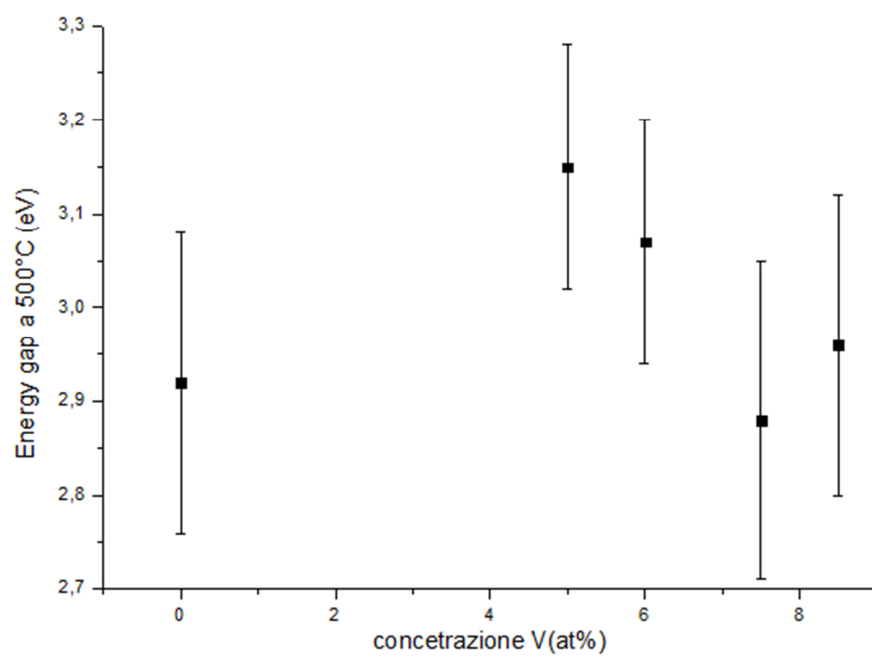


Figura 3.14 – *Energy gap* dei campioni analizzati trattati a 500°C in funzione della concentrazione. Sono state associate alle misure le incertezze calcolate nel primo modo.

Capitolo 4

Conclusioni

In questa tesi sono stati studiati alcuni effetti del drogaggio del TiO_2 con atomi di V e del trattamento di questo materiale a varie temperature. L'aggiunta di V introduce nella struttura a bande nuovi livelli energetici che possono portare alla riduzione dell'*energy gap* tra la banda di conduzione e quella di valenza del TiO_2 . Sono stati descritti i metodi utilizzati per la preparazione di campioni con diverse concentrazioni di V e per il trattamento termico; inoltre sono stati riportati i risultati di analisi effettuate per conoscere l'esatta concentrazione di V nei campioni e il variare delle fasi di cristallizzazione del TiO_2 a seconda della temperatura. La tesi è stata però incentrata sugli esperimenti di trasmittanza ottica eseguiti sui campioni ed è stato spiegato il modo con cui da questi si può conoscere l'*energy gap*. Si è quindi descritto l'apparato sperimentale utilizzato in laboratorio e sono stati mostrati gli spettri di trasmissione dei campioni. Da questi si può notare in generale un ampliamento della zona a forte assorbimento al crescere della temperatura di trattamento, il che indica che nei campioni trattati ad alte temperature vengono assorbiti fotoni di energie più basse.

I risultati ottenuti sugli *energy gaps* sono affetti da incertezze molto grandi se si guarda il primo modo in cui sono state calcolate. Se considerate valide, non è possibile trarre alcuna conclusione da questi dati, poiché le barre di errore si sovrappongono in praticamente tutti i casi e non si possono scorgere differenze tra i campioni. Col secondo modo invece si trovano incertezze piccole: questo è segno (si veda l'appendice) che i dati si adattano bene alla retta sulla quale si calcola il fit e quindi si potrebbe supporre che i valori trovati abbiano senso e si possano

discutere. Di seguito si cerca di dare, con prudenza, una spiegazione generale ai dati assumendo che le incertezze siano sufficientemente piccole da poter fare le distinzioni che verranno spiegate. Per prima cosa, è possibile suddividere i campioni analizzati in 2 gruppi che mostrano comportamenti diversi: il primo formato dal V-7,5at% e dal V-8,5at% e il secondo comprendente il V-5at% e il V-6at%. L'*energy gap* dei campioni del primo gruppo cala all'aumentare della temperatura di trattamento, e ciò è in accordo sia con l'analisi degli spettri di trasmissione, sia con lo studio delle fasi di cristallizzazione che indicano una diminuzione con la temperatura dell'anatasio (*energy gap* più alto) e un incremento del rutilo (*energy gap* più basso). I campioni appartenenti al secondo gruppo si comportano invece in maniera opposta, con una diminuzione dell'*energy gap* con la temperatura. Inoltre i campioni del primo gruppo hanno *energy gap* più bassi rispetto a quelli del secondo. Andando a vedere le concentrazioni di V nei campioni, si può notare che i campioni del primo gruppo sono quelli maggiormente drogati: questo può spiegare la differenza nei valori del gap tra i 2 gruppi. Per quanto riguarda l'andamento dei gap con la temperatura, bisogna ricordare che le analisi sulle fasi cristalline sono state effettuate su un campione diverso, il TiV_49, la cui concentrazione di V è molto simile a quella dei campioni del primo gruppo, il cui comportamento è in accordo con le analisi; a concentrazioni diverse è possibile che il materiale subisca effetti differenti. Per quanto riguarda i campioni composti da solo TiO₂, si può notare che i loro *energy gaps* non seguono l'andamento dei gruppi descritti in precedenza, che vede un calo del gap al crescere della concentrazione; anzi si può vedere che i valori trovati per questi campioni sono simili a quelli riscontrati per i campioni a concentrazione maggiore. Ciò si può spiegare ancora con l'analisi sulle fasi cristalline, la quale mostra che nel TiO₂ puro trattato ad alte temperature prevale di molto la fase con *energy gap* più basso su quella con *energy gap* più alto, a differenza dei campioni drogati dove c'è maggiore equilibrio tra le due.

In conclusione, il drogaggio del TiO₂ con atomi di V e il trattamento termico ad alte temperature riducono l'*energy gap*, e l'effetto è maggiore quando la concentrazione di V è più alta: questo è positivo per quanto riguarda le applicazioni nella fotocatalisi. Problemi derivanti dall'aumento del tasso di ricombinazione delle cariche foto-generate potrebbero ridurre gli effetti benefici [6] e sono da studiare separatamente.

Appendice

Propagazione degli errori

Incertezza sul valore dell'*energy gap*

Non è possibile isolare con infinita precisione un'unica lunghezza d'onda tramite monocromatore, infatti la banda passante spettrale corrisponde ad un intervallo di lunghezza d'onda $\lambda \pm \delta\lambda$. Tale intervallo d'errore è determinato dalla larghezza delle fenditure del monocromatore secondo la formula

$$\delta\lambda(nm) = 1,96 \delta w (mm) \quad (A.1)$$

dove δw rappresenta proprio l'ampiezza delle fenditure nella situazione sperimentale adottata e 1.96 è un parametro dal costruttore. Essendo stata lasciata l'ampiezza delle fenditure sempre costante a 3mm, anche $\delta\lambda$ è costante e vale $\delta\lambda = 5,88$ nm. L'incertezza sulla lunghezza d'onda si ripercuote in un'incertezza sull'energia secondo la relazione:

$$\delta E(eV) = \frac{hc}{\lambda^2} \delta\lambda, \quad (A.2)$$

che espressa in funzione della sola energia diventa

$$\delta E(eV) = \frac{E^2}{hc} \delta\lambda, \quad (A.3)$$

e quindi l'incertezza relativa $\frac{\delta E}{E}$ non è costante. Dalla (A.3) si può calcolare ad esempio che $\delta E(1 \text{ eV}) \approx 0,0047 \text{ eV}$, $\delta E(2 \text{ eV}) \approx 0,019 \text{ eV}$, $\delta E(3 \text{ eV}) \approx 0,043 \text{ eV}$.

Ricordando che la formula coinvolta nel calcolo dell'*energy gap* è del tipo:

$$(ah\nu)^{\frac{1}{2}} = K(h\nu - E_g) \quad (A.4)$$

con K costante, questa può essere considerata come una retta $y=A + Bx$, dove la variabile y è data dal primo membro e la x da $h\nu$; l'*energy gap* è dato dal rapporto tra i coefficienti A (corrispondente a $-K^*E_g$) e B (dato da K) cambiato di segno, ovvero il punto in cui la retta interseca l'asse x . Considerando l'incertezza su a trascurabile, è facile vedere che l'incertezza relativa sulla variabile y è metà di quella relativa su x , data la presenza dell'esponente $\frac{1}{2}$. Quindi è stato considerato solo l'errore sulla x . Per il calcolo dell'errore sull'*energy gap* per comodità la formula precedente è stata invertita ed è stata considerata come y l'energia e come x $(ah\nu)^{1/2}$. A seguito dell'inversione, l'*energy gap* sarà in questo caso dato dall'intersezione della nuova retta $y=A' + B'x$ con l'asse y , corrispondente al coefficiente A' . L'incertezza sull'*energy gap* corrisponde a quella del coefficiente A' , indicata con $\sigma_{A'}$. Per quanto riguarda il primo modo con cui è stata calcolata questa incertezza, sono state utilizzate le formule per il fit lineare riferite al caso in cui le misure y_i ottenute sulla grandezza y abbiano differenti incertezze σ_i con peso dato da $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ riportate di seguito [9]:

$$A' = \frac{\sum wx^2 * \sum wy - \sum wx * \sum wxy}{\Delta}, \quad (A.5)$$

$$\sigma_{A'} = \sqrt{\frac{\sum wx^2}{\Delta}}, \quad (A.6)$$

$$\Delta = \sum w * \sum wx^2 - \left(\sum wx\right)^2. \quad (A.7)$$

Successivamente è stata calcolata l'incertezza sul parametro A' facendo una stima delle incertezze sulle variabili y analizzando direttamente i dati (modo II). Si assume ancora che le variabili x non abbiano incertezze e che la misura di ogni y_i sia normalmente distribuita attorno al proprio valore vero $A' + B'x_i$. Così gli scarti $y_i - A' - B'x_i$ sono normalmente distribuiti, tutti con lo stesso valore centrale zero e stessa larghezza σ_y , data quindi dalla radice quadrata della somma dei quadrati degli scarti divisa per un fattore $N-2$, dove N indica il numero dei punti sui quali si sta facendo il fit lineare.

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (y_i - A' - B'x_i)^2}. \quad (A.8)$$

Da questa si trova l'incertezza $\sigma_{A'}$ come [9]

$$\sigma_{A'} = \sigma_y * \sqrt{\frac{\sum x^2}{\Delta}}, \quad (A.9)$$

dove Δ in questo caso viene definito nella formula (A.10). Le formule (A.11) e (A.12) danno il valore dei coefficienti A' e B' calcolati facendo le stesse assunzioni spiegate nel paragrafo precedente; il valore del coefficiente A' così trovato è stato considerato solo per il calcolo di σ_y e non per gli *energy gaps* per i quali sono stati usati i coefficienti A' calcolati nel modo precedente (e comunque è stato verificato che i valori di A' calcolati nei due modi sono identici almeno fino alla terza cifra decimale).

$$\Delta = N * \sum x^2 - \left(\sum x \right)^2, \quad (A.10)$$

$$A' = \frac{\sum x^2 * \sum y - \sum x * \sum xy}{\Delta}, \quad (A.11)$$

$$B' = \frac{N * \sum xy - \sum x * \sum y}{\Delta}. \quad (A.12)$$

Bibliografia

- [1] R. Eisberg, R. Resnick. Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles. Second Edition. John Wiley & Sons, 1985.
- [2] J. I. Pankove. Optical processes in semiconductors. Dover Publication, 1975.
- [3] P. M. Amirtharaj and D. G. Seiler. Optical Properties of Semiconductors, all'interno di Handbook of Optics, Vol. 2: Devices, Measurements, and Properties, Second Edition. McGraw-Hill Professional, 1994.
- [4] D. L. Wood, J. Tauc. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, Volume 5 Number 8, 3144-3151, 1972
- [5] M. Sreemany, S. Sen. A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO_2 thin films. *Materials Chemistry and Physics* 83, 169-177, 2004.
- [6] R. Dholam, N. Patel, A. Miotello. Efficient H_2 production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO_2 multilayer thin film photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 6519-6528, 2011.
- [7] Characteristics and use of infrared detectors, Hamamatsu, 2011.
- [8] Model SR830 DSP Lock-In Amplifier. Stanford Research System, 2011.
- [9] J. R. Taylor. Introduzione all'analisi degli errori. Lo studio delle incertezze nelle misure fisiche. Seconda edizione. Zanichelli editore, 2000.